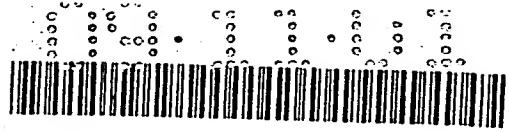


1270



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**
⑩ **DE 42 23 181 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 23 181.7
㉑ Anmeldetag: 15. 7. 92
㉒ Offenlegungstag: 20. 1. 94

⑤① Int. Cl. 5:
C 25 D 13/24
C 08 J 11/04
C 02 F 1/44
C 09 D 5/44
// C 09 D 167/00,
163/00, 133/04,
109/00, 135/02

DE 42 23 181 A 1

⑦① Anmelder:
Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, DE

⑦④ Vertreter:
Hrabal, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 40593
Düsseldorf

⑦② Erfinder:
Hamacher, Peter, 5600 Wuppertal, DE; Krumm, geb.
Nordsieck, Waltraud, 5830 Schwelm, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤④ Verfahren zur Wiederaufbereitung von Elektrotauchlackbädern
- ⑤⑦ Verfahren zur Wiederaufbereitung von Elektrotauchlackbädern, bei dem die Bäder durch Ultrafiltration auf einen Festkörpergehalt von mehr als 35 Gew.-% aufkonzentriert werden. Das erhaltene aufkonzentrierte Badmaterial kann als Nachfüllmaterial oder zur Neuerstellung von Elektrotauchlackbädern verwendet werden.

DE 42 23 181 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wiederaufarbeitung von Elektrotauchlackbädern (ETL-Bädern) und die Wiederverwendung der erhaltenen Produkte zur Vermeidung von Abfallprodukten.

Die Elektrotauchlackierung ist ein umweltfreundliches Lackierverfahren, insbesondere auf Grund der hohen Materialausnutzung. Sie ist ein in der Industrie weit verbreitetes Verfahren. Sie hat den Vorteil, daß auf dem zu beschichtenden Substrat eine nicht vernetzte festhaftende Lackschicht erzeugt wird. Überschüssiges Lackmaterial fließt von dem Substrat in das Becken zurück und wird erneut der Beschichtung zugeführt. Um ein gründliches Entfernen der nicht festhaftenden überschüssigen Lackanteile sicherzustellen, werden die Substrate nach dem Beschichten mit einer wäßrigen Lösung abgespült. Nach dem Beschichten wird der abgeschiedene Lackfilm eingebrannt. Deshalb entstehen beim üblichen Betrieb der Elektrotauchlackierung nur wenig Lackabfälle, die als Sondermüll vernichtet werden müssen.

ETL-Überzugsmittel besitzen einen geringen Festkörpergehalt von 10 bis 20 Gew.%. Sie sind nicht lagerstabil, d. h. sie müssen einer dauernden Umwälzung durch Pumpen oder Rühraggregate unterworfen werden. Andernfalls werden sie schnell irreversibel durch Koagulation geschädigt. Deshalb ist eine Lagerung in verdünnter Form nur mit großem Aufwand möglich.

Da beim Elektrotauchlackieren das festhaftende Lackmaterial aus dem Bad entfernt wird, sinkt der Festkörpergehalt des wäßrigen Bades ab. Um eine gleichmäßige Beschichtung sicherzustellen, muß dieser Festkörper durch sogenannte Nachfüllmaterialien, d. h. Lackmaterialien mit einem höheren Festkörper als im Bad, wieder auf den zum Beschichten geeigneten Festkörper eingestellt werden.

Die Ultrafiltration ist ein bekanntes Verfahren, das bei der Elektrotauchlackierung genutzt wird. Beispielsweise wird bei der Elektrotauchlackierung, z. B. zum Abspülen der nicht haftenden Lackreste, sogenanntes Ultrafiltrat eingesetzt. Unter Ultrafiltrat wird die Lösung verstanden, die entsteht, wenn man das Elektrotauchlackmaterial an semipermeablen Membranen vorbeipreßt. Dabei wandern Wasser sowie niedermolekulare gelöste Bestandteile durch die Membranen und bilden das Ultrafiltrat. Auf der anderen Seite entsteht ein geringfügig höher konzentriertes Lackmaterial, das dem Elektrotauchlackbad wieder zugeführt wird. Mit dem so entstandenen Ultrafiltrat werden die beschichteten Substrate abgespült. Auf diese Weise wird erreicht, daß kein zusätzliches Wasser dem Elektrotauchlackbad zugeführt wird, d. h. das Volumen des Bades steigt nicht an.

Die zur Ultrafiltration geeigneten Aggregate sind in der Literatur schon beschrieben. Es handelt sich um bekannte Aggregate und Verfahren, wie beispielsweise in der DE-A-22 29 677 oder der DE-A-39 01 938 beschrieben. Dabei wird das Überzugsmittel an semipermeablen Membranen unter Druck vorbeigepreßt. Diese Membranen können beispielsweise plattenförmig oder rohrförmig ausgebildet sein. An diesen Membranen werden Wasser, Lösungsmittel, Salze sowie andere niedermolekulare gelöste Stoffe als Ultrafiltrat abgetrennt. Das entstehende Lackkonzentrat hat einen um wenige Prozent höheren Festkörper als das Ausgangsprodukt.

Elektrotauchlackbäder besitzen ein großes Arbeitsvolumen, z. B. wegen der kontinuierlichen Arbeitsweise

oder weil große Teile, z. B. Automobilkarossen, beschichtet werden. Sie haben ein Volumen von bis zu 300 m³. Wenn in Folge von z. B. Reparaturen der Anlage oder Materialwechsel ein Entleeren erforderlich ist, müssen die Elektrotauchlackbäder vernichtet werden. Das geschieht beispielsweise dadurch, daß diese Elektrotauchlackbäder einer Sondermüllverbrennung unterworfen werden. Das ist ein kostenaufwendiges Vernichtungsverfahren, das außerdem Rohstoffe vernichtet und umweltgefährdende Abfallprodukte entstehen läßt. Das ist ökologisch nicht sinnvoll. Da die Bäder erhebliche Mengen an Wasser, von 80 bis zu 90 Gew.%, enthalten, müssen Brennstoffe oder brennbare Lösungsmittel bei der Verbrennung zugesetzt werden.

Dieses Verfahren ist sehr energieaufwendig und umweltschädlich. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß die Festkörper aus dem Badmaterial durch Koagulation entfernt werden. Dabei müssen jedoch die entstehenden Lackschlämme ebenfalls einer Sondermüllbehandlung zugeführt werden. Das dabei entstehende Abwasser enthält jedoch auch erhebliche Mengen an Chemikalien, so daß es einer üblichen Kläranlage nicht zugeführt werden kann, sondern ebenfalls als Sondermüll behandelt oder aufbereitet werden muß. Das ist ebenfalls ökologisch bedenklich.

Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren zur Wiederaufbereitung von Elektrotauchlackbädern, das umweltfreundlich und ohne großen Energieaufwand betrieben werden kann.

Das geschieht dadurch, daß wieder aufzubereitende Elektrotauchlackbäder einer wiederholten Ultrafiltration unterzogen werden bis zu einem Festkörper von mehr als 35 Gew.%. Die dabei erhaltenen Produkte können wiederverwendet werden. So können die als Retentat erhaltenen Elektrotauchlackkonzentrate bevorzugt als Nachfüllmaterialien bestehenden Elektrotauchlackbädern anteilsweise zugesetzt werden. Sie können auch zur Neuerstellung von ETL-Bädern eingesetzt werden, wobei sie in an sich bekannter Weise verarbeitet werden können.

Als Elektrotauchlackbäder, die einer Wiederaufbereitung unterzogen werden, sind die bekannten üblichen Elektrotauchlackmaterialien geeignet, beispielsweise solche, die bereits im Gebrauch waren. Es handelt sich um wäßrige Überzugsmittel mit einem Festkörper von beispielsweise 10 bis 20 Gew.%. Dieser besteht aus üblichen Bindemitteln, die ionische Gruppen oder in ionische Gruppen überführbare Substituenten, sowie zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen tragen, sowie Pigmenten und weiteren Additiven. Die ionischen Gruppen können anionische oder in anionische Gruppen überführbare Substituenten, z. B. -COOH-Gruppen oder kationische Gruppen oder in kationische Gruppen überführbare Gruppen, z. B. -P⁺R₄, -S⁺R₂, -NR₂ oder -N⁺R₃, sein. Bevorzugt sind Bindemittel mit basischen Gruppen, die beispielsweise Schwefel, Stickstoff oder Phosphor enthalten können. Besonders bevorzugt sind stickstoffhaltige basische Gruppen. Diese Gruppen können quaternisiert vorliegen oder sie werden mit einem üblichen Neutralisationsmittel, z. B. einer organischen Monocarbonsäure, in ionische Gruppen überführt.

Beispiele für erfindungsgemäß wiederaufarbeitbare, anionische Gruppen enthaltende anodische Tauchlack (ATL)-Bindemittel und Lacke sind in der DE-OS 28 24 418 beschrieben. Es handelt sich beispielsweise um Bindemittel auf Basis von Polyestern, Epoxidharzestern, Poly(meth)acrylaten, Maleinatölen oder P lybutadien-

ölen mit einem Gewichtsmittel der Molmasse von beispielsweise 300 bis 10000 und einer Säurezahl von 35 bis 300 mg KOH/g. Die Bindemittel tragen $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ oder/und $-\text{PO}_3\text{H}_2$ -Gruppen. Die Bindemittelmischung kann nach Neutralisation von mindestens einem Teil der ionischen Gruppen in die Wasserphase überführt werden. Die Harze können auch übliche Vernetzer, z. B. Triazinharze oder Umesterungsvernetzer enthalten.

Bevorzugt sind jedoch basische, kationische Bindemittel. Solche basischen Harze sind beispielsweise primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen enthaltende Harze, deren Aminzahlen z. B. zwischen 20 bis 250 mg KOH/g liegen. Das Gewichtsmittel der Molmasse der Basisharze liegt bevorzugt bei 300 bis 10000. Beispiele für solche Basisharze sind z. B. Aminoacrylatharze, Aminoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze oder modifizierte Epoxid-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte. Diese Basisharze können selbstvernetzend sein oder sie werden mit bekannten Vernetzern im Gemisch eingesetzt. Beispiele für solche Vernetzer sind Melaminharze, verkappte Isocyanate, Vernetzer mit endständigen Doppelbindungen oder Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten.

Beispiele für in kathodischen Tauchlack (KTL)-Bädern eingesetzte Basisharze, die erfindungsgemäß wiederaufgearbeitet werden können, sind in der EP-A-0 082 291, EP-A-0 234 395, DE-OS 36 15 810, EP-A-0 209 857, EP-A-0 227 975 oder der EP-A-0 261 385 beschrieben. Vernetzer für Elektrotauchlackharze sind beispielsweise in der EP-A-0 245 786, DE-A-33 24 211, DE-A-34 36 345 oder der EP-A-0 193 685 beschrieben. Diese Harze können allein oder im Gemisch eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den Basisharzen enthält das ETL-Überzugsmittel im allgemeinen Pigmente, Füllstoffe sowie Additive. Als Pigmente sind die üblichen Pigmente geeignet, wie beispielsweise Ruß, Titandioxid, Eisenoxid, Kaolin, Talcum oder Siliciumdioxid. Diese werden zu Pigmentpasten dispergiert, z. B. unter Verwendung von bekannten Pastenharzen. Solche Harze sind beispielsweise in der EP-B-0 183 025 beschrieben. Als Additive sind die üblichen Additive für ETL-Überzugsmittel möglich. Beispiele dafür sind Netzmittel, Neutralisationsmittel, Verlaufsmittel, Katalysatoren, Antischaummittel sowie übliche Lösemittel. Die Menge der Pigmente richtet sich nach dem Verwendungszweck der Überzugsmittel. So werden bei Klarlacküberzugsmitteln keine oder nur transparente Pigmente, wie z. B. mikronisiertes Titandioxid oder Siliciumdioxid, eingesetzt. Solen deckende Überzüge appliziert werden, so sind bevorzugt farbgebende Pigmente im Elektrotauchlackbad enthalten. Werden die Überzugsmittel als Korrosionsschutzgrundierung eingesetzt, ist es möglich, daß sie Korrosionsschutzpigmente enthalten. Beispiele dafür sind Zinkphosphat, Bleisilikat oder organische Korrosionsschutzinhibitoren.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können bekannte für die Ultrafiltration geeignete Aggregate verwendet werden. Sie bilden einerseits eine wäßrige Lösung von gelösten Stoffen in Wasser, das Ultrafiltrat, sowie als Retentat einen Lack mit geringfügig erhöhtem Festkörper. Dieser Lack kann in einem separaten Behälter gesammelt werden oder er wird wieder in das Ausgangsmaterial zurückgeführt. Über die Auswahl der Membranen kann die Menge und die Zusammensetzung

des abgetrennten Ultrafiltrats beeinflußt werden. Beispiele für geeignete Aggregate sind beispielsweise in den eingangs genannten DE-A-22 29 677 und DE-A-39 01 938 beschrieben.

Um nach dem erfindungsgemäßen Arbeiten ein Konzentrat mit einem Festkörper > 35 Gew.% zu erhalten, ist es notwendig, den Schritt der Ultrafiltration mehrfach durchzuführen. Das kann batchweise geschehen oder es wird bevorzugt kontinuierlich im Kreislauf gearbeitet. Dabei erhöht sich der Festkörper des entstehenden Materials. Gegebenenfalls kann bei steigender Viskosität des Lackmaterials ein erhöhter Druck während der Ultrafiltration günstig sein. Es ist zweckmäßig, das Lackmaterial, so lange es in einer dünnviskosen Form vorliegt, einer dauernden Umwälzung, z. B. durch Pumpen oder Rühraggregate zu unterwerfen. Es hat sich gezeigt, daß wenn das Lackmaterial einen Festkörper von > 35 Gew.%, bevorzugt > 40 Gew.%, erreicht hat, das Lackmaterial lagerstabil wird. Es ist in diesem Zustand nicht mehr notwendig, es einer permanenten Umwälzung zu unterwerfen. Der Festkörper des Lackmaterials liegt dabei im allgemeinen unter 55 Gew.%. Dieses Lackmaterial mit erhöhtem Festkörper wird im folgenden als Nachfüllkonzentrat bezeichnet.

Das bei der Aufkonzentrierung entstehende Ultrafiltrat enthält Wasser, Neutralisationsmittel sowie niedermolekulare gelöste Stoffe. Es kann gegebenenfalls einer weiteren Verwendung zugeführt werden, z. B. zum Ersetzen von Flüssigkeitsverlusten in bestehenden ETL-Bädern, bei der Herstellung von ETL-Bindemittel-Dispersionen, oder es kann vernichtet werden, z. B. kann durch geeignete Verfahren wie Verdampfen, Membranverfahren oder Ionenaustausch ein großer Anteil Wasser abgetrennt werden, das dem Abwasser zugeführt werden kann.

Die erfindungsgemäßen Nachfüllkonzentrate haben einen erhöhten Festkörper. Sie können vor einer weiteren Verwendung gegebenenfalls durch Zusatz geeigneter Komponenten modifiziert werden. Beispielsweise können durch Neutralisation der pH-Wert und der Neutralisationsgrad eingestellt werden, wobei insbesondere eine Erhöhung des Neutralisationsgrades über den üblichen Neutralisationsgrad des Bades hinaus günstig sein kann. Durch Lösungsmittelzusatz kann z. B. die Viskosität beeinflußt werden. Die Änderung des Neutralisationsgrades und/oder der Lösungsmittelzusatz können vor oder auch nach der Ultrafiltration geschehen, vorteilhafterweise werden sie vor der Ultrafiltration durchgeführt, um der Bildung von Koagulaten entgegenzuwirken.

Die so hergestellten Nachfüllkonzentrate können in Elektrotauchlackbädern wieder eingesetzt werden. Es ist selbstverständlich, daß anionische Nachfüllkonzentrate ATL-Bädern oder kationische Nachfüllkonzentrate KTL-Bädern zugemischt werden. Dabei ist es günstig, diese in Elektrotauchlackbädern vom gleichen Typ einzusetzen. So ist zweckmäßig beispielsweise Klarlackkonzentrate in Klarlack-Elektrotauchlackbädern einzusetzen, bleihaltige Konzentrate werden bevorzugt bleihaltigen Elektrotauchlackbädern zugesetzt oder schwarz gefärbte Konzentrate werden bevorzugt schwarzpigmentierten Elektrotauchlackbädern zugesetzt. Bevorzugt werden diese Nachfüllkonzentrate in ETL-Bädern vom gleichen Bindemitteltyp eingesetzt. Dabei ergeben sich keine Probleme in bezug auf Stabilität oder geänderte Lackeigenschaften. Sollen diese Konzentrate in Elektrotauchlackbädern anderer Zusammensetzung eingesetzt werden, ist darauf zu achten,

daß die Bindemittel und Additive miteinander verträglich sein müssen.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Arbeitsweise besteht darin, daß die wiederaufbereiteten Nachfüllkonzentrate mit dem vorliegenden Elektrotackbad in jedem Verhältnis miteinander gemischt werden können. Es ist bekannt, daß bei bestimmten Mischungsverhältnissen unterschiedlicher Lacktypen negative Eigenschaften auftreten können. Durch die erfindungsgemäße Arbeitsweise der Herstellung von lagerfähigen Nachfüllkonzentraten ist es möglich, diese gegebenenfalls nur in geringen Anteilen ETL-Bädern zuzusetzen, so daß z. B. Unverträglichkeiten oder Mischungsverhältnisse mit negativen lacktechnologischen Eigenschaften vermieden werden können. So ist es möglich, die erfindungsgemäß hergestellten Nachfüllkonzentrate allein oder im Gemisch mit frisch hergestelltem Nachfüllmaterial den ETL-Bädern zuzusetzen. Ebenfalls können aus den erfindungsgemäßen Nachfüllkonzentraten neue ETL-Bäder hergestellt werden.

Durch die erfindungsgemäße Arbeitsweise ist es möglich, die umweltschädliche Entsorgung von überschüssigen Elektrotackbädern zu vermeiden. Außerdem wird der Wert der Elektrotacklackmaterialien erhalten, indem aus Bädern lagerfähige Nachfüllkonzentrate für Elektrotacklackmaterialien hergestellt werden. Die auf diese Weise zum Wiedereinsatz gelangenden Elektrotacklackmaterialien führen zu Elektrotackbädern, die keine Nachteile gegenüber auf übliche Art und Weise betriebenen Elektrotackbädern aufweisen.

Beispiel 1

Es wird ein anodisches Elektrotackbad auf Basis eines Maleinatölbindemittels bereit. Das Maleinatölbindemittel wurde aus 48,6 Gew.-Teilen Lackleinöl, 16,2 Gew.-Teilen chinesischem Holzöl, 22,0 Gew.-Teilen Maleinatharz (handelsüblich) und 13,2 Teilen Maleinsäureanhydrid hergestellt. Das erhaltene Harz hatte eine Viskosität von 1200–1400 mPa·s (75 Gew.% in Xylol) und eine Säurezahl von etwa 145. Das Pigmentbindemittelverhältnis beträgt 0,26 : 1, der Badfestkörper 15 Gew.%. Der MEQ-Aminwert beträgt 90, der pH-Wert 6,9, die spezifische Leitfähigkeit 2400 μ Siemens/cm.

5 l des ETL-Bades werden mit einer für die Ultrafiltration von Elektrotacklacken üblichen Ultrafiltrationsanlage (Sartocon-Mini der Firma Sartorius; Polysulfonmembran mit Cut off von 100000) ultrafiltriert, bis ein Festkörper von etwa 40,5 Gew.-% erreicht ist (1,8 l Nachfüllkonzentrat, 3,2 l Ultrafiltrat). Das Elektrotackbad wird im Kreislauf geführt, d. h. das ultrafiltrierte Badmaterial wird dem Ausgangsmaterial zugeführt.

Das aufkonzentrierte Material besitzt einen Festkörper von 40,5 Gew.-%, einen MEQ-Wert von 65, einen pH-Wert von 6,5 und eine spezifische Leitfähigkeit von 2200 μ Siemens/cm. Dieses Nachfüllmaterial ist lagerstabil. Es wird einem Elektrotackbad gleicher Materialzusammensetzung (Festkörper 13 Gew.-%, MEQ-Aminwert 90) als Nachfüllmaterial bis zu einem Festkörper von 15 Gew.-% zugesetzt. Die Stabilität und die Beschichtungseigenschaften des Elektrotackbades sind gut.

Beispiel 2

Es wird ein Nachfüllmaterial nach Beispiel 1 herge-

stellt. Dieses Nachfüllmaterial wird mit Triethylamin auf einen MEQ-Aminwert von 90 eingestellt.

Aus diesem Material wird mit voll entsalztem Wasser ein anodisches Elektrotackbad von 15% Festkörper hergestellt. Das Bad zeigt einen pH-Wert von 7,0 und eine spezifische Leitfähigkeit von 2400 μ Siemens/cm.

Mit diesem Bad konnten Abscheidungen unter den gleichen Applikationsbedingungen durchgeführt werden, wie mit einem ETL-Bad aus frischem ETL-Material. Die Qualität der erhaltenen Lackfilme beider ETL-Bäder sind gleich.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Wiederaufbereitung von Elektrotackbädern, dadurch gekennzeichnet, daß die Bäder durch Ultrafiltration auf einen Festkörpergehalt von mehr als 35 Gew.% aufkonzentriert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß beim Aufkonzentrieren das als Retentat erhaltene aufkonzentrierte Badmaterial kontinuierlich in das Elektrotackbad zurückgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das als Retentat erhaltene aufkonzentrierte Badmaterial als Nachfüllmaterial oder zur Neuerstellung von Elektrotackbädern verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Elektrotackbad der Neutralisationsgrad vor Durchführung der Ultrafiltration erhöht wird.